

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 13 日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/039756 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07C 5/27, 2/70, 15/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013842

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 29 日 (29.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-319608 2002 年 11 月 1 日 (01.11.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱  
瓦斯化学株式会社 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL  
COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒100-8324 東京都千代田  
区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川合 建  
(KAWAI, Takeshi) [JP/JP]; 〒300-4247 茨城県つくば市和台2番地 三菱瓦斯化学株式会社 総合研究所  
内 Ibaraki (JP). 稲政 顕次 (INAMASA, Kenji) [JP/JP];  
〒950-3121 新潟県新潟市松浜町3500番地 三菱瓦斯  
化学株式会社 新潟工業所内 Niigata (JP).(74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京  
都港区虎ノ門三丁目2番2号 プリヂストン虎ノ  
門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).添付公開書類:  
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ALKYLAROMATIC COMPOUND

(54) 発明の名称: アルキル芳香族化合物の製造方法

(57) Abstract: A process for producing an alkylaromatic compound having substituents in the 3- and 5-positions, which comprises alkylating an aromatic compound having two substituents in the meta position with a C<sub>2-4</sub> olefin in the presence of a Brönsted acid and then adding a Lewis acid to the reaction mixture to conduct an isomerization reaction in the presence of the Brönsted acid and Lewis acid. By this process, a target alkylaromatic compound, e.g., 3,5-dimethylethylbenzene or 3,5-dimethylcumene, can be stably produced in a high yield with high selectivity under mild and simple conditions. These 3,5-substituted alkylaromatic compounds are useful as an intermediate for functional chemicals for use in applications such as medicines, agricultural chemicals, and electronic materials. Since the catalysts used can be recovered and reused, the process is economical and is effective in lessening the burden to be imposed on the environment. Thus, the target alkylaromatic compound can be industrially advantageously obtained.

(57) 要約: 2個の置換基がメタ位に存在する芳香族化合物を、ブレンステッド酸の存在下、炭素数2~4のオレフィンを用いてアルキル化した後、これにルイス酸を加え、前記ブレンステッド酸とルイス酸との共存下で異性化反応を行い、3, 5位に置換基を有するアルキル芳香族化合物を製造する方法を提供する。本発明によれば、温和かつ簡便な反応条件で、3, 5-ジメチルエチルベンゼンや3, 5-ジメチルクメンなどの目的とするアルキル芳香族化合物を高い収率および選択率で安定的に製造できる。これらの3, 5位に置換を有するアルキル芳香族化合物は、医薬品、電子材料用途等の機能化学品中間体として有用である。また、本発明の方法では、使用した触媒を回収再使用することができるので経済的で環境に対する負荷も少なく、工業的に有利に目的とするアルキル芳香族化合物が得られる。

WO 2004/039756 A1

## 明細書

### アルキル芳香族化合物の製造方法

#### 技術分野

本発明は置換基を有する芳香族化合物のアルキル化方法に関するものであり、より詳細にはエチレンやプロピレン等の低級オレフィンを用いて2個の置換基がメタ位に存在する芳香族化合物をアルキル化し、3,5-ジメチルエチルベンゼンや3,5-ジメチルクメンなどの3,5位に置換基を有するアルキル芳香族化合物を製造する改良された方法に関するものである。このようなアルキル芳香族化合物は、医薬や農薬、液晶、機能性色素、溶剤、エンジニアリングプラスチック用モノマー等の原料として有用な物質である。

#### 背景技術

芳香族化合物のアルキル化方法としては、フリーデルクラフツアルキル化反応や固体酸触媒を使用する気相反応が広く知られている。

芳香族化合物をアルキル化する場合、官能基効果（配向性）により原料の芳香環に置換するアルキル基の導入位置（オルソ・メタ・パラ位）が決まる。しかしながら、目的とする化合物が官能基の位置配向性に合致しない場合には、目的化合物の位置異性体が生成物として得られるため、所望の位置にアルキル基を導入する目的で異性化反応やトランスアルキル化反応と言われる不均化反応を行わなければならない。

例えばフリーデルクラフツアルキル化は、触媒として塩化アルミニウムの如きルイス酸触媒を用いるものであり、古くから知られている方法である。アルキル化剤として塩化アルミニウムを用いる方法は、アルキル化反応におけるモノアルキル体の選択率が低く、モノアルキ

ル体とポリアルキル体とを蒸留で分離した後、ポリアルキル体をトランスアルキル化してモノアルキル体にするという複雑な工程を経るものである（特開昭57-40419号公報）。

また、特開平4-346939号公報には、塩化アルミニウムを用いてアルキル化した後に、固体酸性触媒を用いてトランスアルキル化を行う方法も開示されているが、この方法は、トランスアルキル化反応前に塩化アルミニウム及び助触媒として用いたHClを除去あるいは蒸留分離する必要があるため、複雑な多段工程となる。

さらに、米国特許5,030,777号明細書には、塩化アルミニウムを触媒とし、臭化イソプロピルをアルキル化剤として、ジクロロベンゼンのアルキル化反応を行った後、異性化反応、トランスアルキル化反応を経て3,5-ジクロロアルキルベンゼンを製造する方法が開示されている。しかしながら、この方法も原料にハロゲン化アルキルを用いなければならないことや工程が複雑であることなど問題が多い。

以上のような塩化アルミニウムを用いるフリーデルクラフツアルキル化反応では先述のように工程が複雑となる。また、原料に対する触媒の使用量が多く、反応で生じた種々の化合物と触媒が錯体を形成するため活性も失いやすい。更には、反応終了後に生成物と塩化アルミニウムを分離するため反応混合物を水で処理する必要があり、その結果、塩化アルミニウムが水酸化アルミニウムとなり触媒再生が困難であるという欠点を有する。

その他のルイス酸を用いるアルキル化反応として、米国特許4,943,668号明細書には、ハロゲン化アルミニウムとヨウ素を触媒とし、 $\alpha$ -オレフィンをアルキル化剤とするメタキシレンのアルキル化反応が開示されている。しかしこの方法では、ハロゲン化アルミニウム以外にヨウ素が必要であることや、反応時間が2時間から7時間程度と長いなどの欠点を有する。また、米国特許4,048,24

248号明細書には、四フッ化チタンを用いた芳香族化合物のアルキル化方法が開示されているが、目的生成物の選択率が60～70%と十分ではない。

固体ルイス酸触媒を用いるアルキル化反応の例として、特開平6-263656号公報には、ペルフルオロアルキル基を有するスルホン基を対アニオンとする希土類系触媒を用いる方法が開示されている。この方法は触媒の回収再使用が可能である点でハロゲン化アルミニウム触媒より優れた方法といえるが、触媒が高価なことやポリアルキル化反応が進行するためモノ置換体収率が30%程度、ジ置換体収率が10～30%程度、トリ置換体が10%程度と選択率が低いことが問題として挙げられる。また、米国特許4,158,677号明細書には、合成油（潤滑剤）を製造するためにBF<sub>3</sub>のカルボン酸錯体を用いてアルキルベンゼンのジアルキル化を行う例が開示されている。この反応での目的生成物の収率は90%程度と高いが、反応時間が20時間以上と長いことや反応生成液の後処理が煩雑である等の欠点を有する。

以上に述べたように、従来のルイス酸を触媒とするアルキル化反応は何れの方法も問題点を有していた。また全ての製造法に共通していることとして、反応が多工程で後処理が煩雑であるという問題点があり、工業生産には適さないものであった。

以上は塩化アルミニウムに代表されるルイス酸を触媒としたアルキル化反応であるが、ブレンステッド酸であるHFを触媒としたアルキル化反応も公知である。また、HFをアルキル化触媒に用いる反応も開示されている。この方法は不活性な担体を充填した塔にHFとパラフィンを含むC<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>オレフィンを流通させ、オクタン価の向上したガソリンを製造する方法に関するものであるが、その目的から生成物は種々の化合物の混合物であり選択的にアルキル化反応を行うものではない。例えば主生成物であるトリメチルペンタンでも重量割合が

70%程度と選択率が低い（米国特許4,783,567号、4,891,466号明細書）。

また、米国特許2,766,307号明細書、米国特許2,803,682号明細書、米国特許2,803,683号明細書およびD. A. McCaulay and A. P. Lien, J. Am. Chem. Soc., 77, 1803 (1955)には、メタキシレンのエチル化やイソプロピル化によるアルキルキシレン類の製造方法が開示されている。これらの特許・文献に記載されている方法では触媒としてHFとBF<sub>3</sub>を同時に用いる形をとっており、また、使用するHFの量が原料の置換芳香族化合物1モルに対して10～20モルと本発明の使用量より格段に多く、従って、触媒として使用したHFと目的生成物を分離・精製する効率も悪いと言う問題点を有する。

その他の酸を用いたアルキル化方法としては、フッ素化スルホン酸触媒を用いた固定床アルキル化反応、ゼオライト触媒を用いた反応が挙げられる（特開平9-2982号公報）。しかしながら、フッ素化スルホン酸触媒を用いた例では、原料の芳香族化合物の転化率が30%程度と充分でなく、また生成物も分枝状アルキル体の生成やポリアルキル体の生成等選択率に問題を有する。また、特開2000-297049号公報や特開2002-20325号公報のように、ゼオライト触媒を用いたものは触媒と生成物の分離が容易である点では優れているものの、ポリアルキル体の副生率が10%以上もあり、しかも、触媒が高価である。

#### 発明の開示

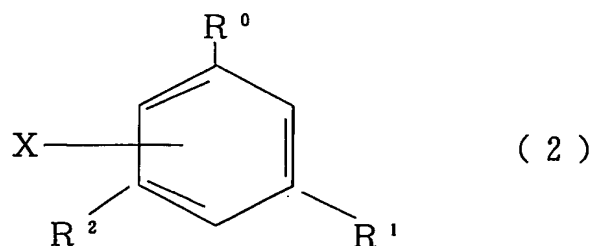
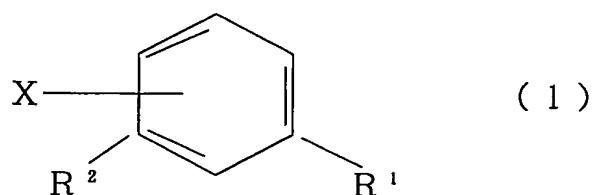
本発明の目的は、以上のような状況下で、2個の置換基がメタ位に有する芳香族化合物をアルキル化して3,5位に置換基を有するアルキル芳香族化合物を製造するにあたり、目的化合物の収率及び選択率が高くかつ触媒の回収再使用が可能である工業的に実施可能な方法を

提供することにある。

本発明者等はかかる事情に鑑み鋭意検討を重ねた結果、2個の置換基がメタ位に存在する芳香族化合物と炭素数2～4のオレフィンとをHFの如きブレンステッド酸触媒の存在下でアルキル化し、つづいてBF<sub>3</sub>の如きルイス酸を加えて分子内異性化反応を進行せしめることにより、温和かつ簡便な反応条件で目的とする3, 5位に置換基を有するアルキル芳香族化合物を高い収率及び選択率で安定的に製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、以下に示すアルキル芳香族化合物の製造方法を提供するものである。

1. 一般式(1)で表わされる芳香族化合物をブレンステッド酸の存在下、炭素数2～4のオレフィンを用いてアルキル化した後、これにルイス酸を加え、前記ブレンステッド酸とルイス酸との共存下で異性化反応を行うことを特徴とする、一般式(2)で表わされるアルキル芳香族化合物の製造方法。



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、アルキル基、ペルフルオロアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基または置換基を有することのあるアルキルオキシ基またはアリールオキシ基を表わし、Xは水素原子、

アルキル基、アリール基、ペルフルオロアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基または置換基を有することのあるアルキルオキシ基又はアリールオキシ基を表わす。Xは、隣接する $R^1$ 、 $R^2$ の夫々と単独に又は両者と同時に結合することにより、置換基を有することのある環構造を形成していても良い。 $R^0$ は、エチル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、又はtert-ブチル基を表す。)

2. 一般式(1)で表わされる芳香族化合物を、ブレンステッド酸の存在下でオレフィンと反応させる際に、該芳香族化合物に対するブレンステッド酸のモル比が1以上である上記1のアルキル芳香族化合物の製造方法。

3. 一般式(1)で表わされる芳香族化合物を、ブレンステッド酸の存在下でオレフィンと反応させる際の温度が $-30^{\circ}\text{C}$ 以上 $50^{\circ}\text{C}$ 未満である上記1または2のアルキル芳香族化合物の製造方法。

4. 一般式(1)で表わされる芳香族化合物を、ブレンステッド酸の存在下でアルキル化したのち、ルイス酸とブレンステッド酸の共存下で異性化する際に、一般式(1)で表わされる芳香族化合物に対するルイス酸のモル比が0.5以上である上記1～3のいずれかのアルキル芳香族化合物の製造方法。

5. 一般式(1)で表わされる芳香族化合物を、ブレンステッド酸の存在下でアルキル化したのち、ルイス酸とブレンステッド酸の共存下で異性化する際の温度が $-30^{\circ}\text{C}$ 以上 $50^{\circ}\text{C}$ 未満である上記1～4のいずれかのアルキル芳香族化合物の製造方法。

6. ブレンステッド酸がHFであり、ルイス酸が $\text{BF}_3$ である上記1～5のいずれかのアルキル芳香族化合物の製造方法。

7. 炭素数2～4のオレフィンが、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンのいずれかより選ばれたものである上記1～6のいずれかのアルキル芳香族化合物の製造方法。

8. 一般式(1)および一般式(2)における $R^1$ および $R^2$ がメチ

ル基で、Xが水素原子であり、一般式(2)におけるR<sup>0</sup>がイソプロピル基である上記1～7のいずれかのアルキル芳香族化合物の製造方法。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を詳しく説明する。本発明では、先ず始めに前記の一般式(1)で表わされる芳香族化合物とアルキル化剤である炭素数2～4のオレフィンをHFの如きブレンステッド酸触媒の存在下に反応させ、アルキル化された芳香族化合物を形成させる。

アルキル化剤の炭素数2～4のオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどが挙げられる。該オレフィンの使用量は、原料の(1)で表わされる芳香族化合物1モルに対して0.5～1モルが好ましい。このオレフィン使用量を0.5～1モルとすることにより、オレフィン基準の選択率が良好であり、工業的にも有利となる。

アルキル化反応を行う際に用いるブレンステッド酸は、酸性度の強さ、回収分離のし易さ、ルイス酸と錯形成した時の均一性などからHFが好ましい。但し、HFと錯形成するルイス酸はアルキル化反応を妨げるのでこのアルキル化反応の段階で用いることは出来ない。HFは原料の置換芳香族化合物1モルに対して1モル以上は必要であり、好ましくは2～5モルである。

本発明のアルキル化反応は、従来のフリーデルクラフツ触媒のようなルイス酸とブレンステッド酸の組合せによるアルキル化や、ルイス酸のみを触媒として用いる方法とは異なり、ブレンステッド酸のみで行うことを特徴とするものであり、上記のように、このアルキル化反応の段階でルイス酸、例えばBF<sub>3</sub>を共存させることはアルキル化の進行を妨げるため好ましくない。

アルキル化反応温度は、一般に-30℃以上50℃未満であり、好



ましくは $-20^{\circ}\text{C}$ から $20^{\circ}\text{C}$ である。アルキル化反応温度を $50^{\circ}\text{C}$ 未満とすることによりポリアルキル化の進行を抑制することができ、目的とするモノアルキル体の選択率が高くなる。また $-30^{\circ}\text{C}$ より低くても問題は無いが、特に過剰に冷却する必要はない。なおアルキル化反応を行った際、発熱により一時的に温度が上がることもあるが、冷却することにより速やかに温度が降下するようにすれば上記の温度範囲を超えた一時的な温度上昇は許容される。

このアルキル化工程では、芳香環に置換されている官能基の効果（配向性）によりオルソ・メタ・パラ位の特定部位への選択的なアルキル化が進行する。例えばメタキシレンとプロピレンからHF触媒によるアルキル化を進行させることにより主として2, 4-ジメチルクメンが生成する。

次に同一反応容器内にBF<sub>3</sub>の如きルイス酸を導入し、異性化反応を行うことにより分子内アルキル基移動（異性化反応）が行われて前記一般式（2）で表わされる化合物が得られる。この分子内異性化反応はブレンステッド酸とルイス酸がアルキル芳香族化合物と錯体を形成する際に生じ、主生成物は錯体としてより安定な位置異性体、換言すれば塩基性の増したアルキル芳香族化合物であり、熱力学的な平衡組成と異なる組成で目的物が得られる。例えば、メタキシレンとプロピレンをHF触媒でアルキル化反応させた結果により生成する2, 4-ジメチルクメンは、HFとBF<sub>3</sub>共存下で異性化反応が進行し、3, 5-ジメチルクメンが生成する。以上のような反応、例えばメタキシレンとプロピレンから3, 5-ジメチルクメンを生成するアルキル化反応は、異性化反応工程で用いられる触媒が、HFのみ、或いはBF<sub>3</sub>のみ、若しくは、HFとBF<sub>3</sub>が最初のアルキル化反応工程から共存した場合には進行し難い。

BF<sub>3</sub>の使用量は原料の芳香族化合物1モルに対して0.5モル以上が好ましい。反応温度はアルキル化反応温度と同一でもよく、一般

に $-30^{\circ}\text{C}$ 以上 $50^{\circ}\text{C}$ 未満、好ましくは $-20\sim 20^{\circ}\text{C}$ である。

本発明に用いられるHFとBF<sub>3</sub>は分離回収して再使用することが可能な触媒であり、従来の塩化アルミニウムに見られるような触媒廃棄の問題は伴わない。すなわち、反応後のHFとBF<sub>3</sub>は蒸留塔中、還流している炭化水素類と熱接触することで容易に分離回収し反応系へ再利用できる。また本発明においては反応温度が充分低いため装置腐蝕等の問題も少ない。更に本発明に用いられるHFとBF<sub>3</sub>は位置選択性が十分に高いので、固体酸や他のルイス酸を用いた場合の反応生成物と比較して、目的生成物の分離精製が容易で蒸留分離工程を必要としない。従って本発明の方法は経済的な優れた工業プロセスである。

本発明では、アルキル化反応にブレンステッド酸を用い、異性化反応において更にルイス酸を用いることにより、特にブレンステッド酸としてHF、ルイス酸としてBF<sub>3</sub>を用いることによって各反応を好適に実施することができる。これは従来のフリーデルクラフツ反応によるアルキル化や、或いはその改良法とは全く異なるものである。

即ち、本発明の特徴は、従来のアルキル化に相当する工程をHFなどのブレンステッド酸のみで行い、異性化反応に相当する工程をHF及びBF<sub>3</sub>などのブレンステッド酸・ルイス酸の錯体の形成により行わせることにある。つまり、BF<sub>3</sub>などのルイス酸を導入する時期をずらすことにより、HFなどのブレンステッド酸を用いたアルキル化反応と、HF・BF<sub>3</sub>錯体などのブレンステッド酸・ルイス酸錯体を用いた異性化反応があたかも一つの反応であるかのように進行する。また、工程途中での触媒除去や生成物の蒸留分離を行うことなく1ポットで反応を行うことができる。

以上のように本発明の方法は、従来の方法に比べ反応成績に優れ、かつ工程上で有利な点が多く、従来公知の方法とは一線を画すものである。

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、以下の例において反応成績（収率、選択率）は、特記しない場合、プロピレン基準の数値を示す。

#### 〔実施例 1〕

電磁攪拌装置、邪魔板、ガス吹き込み口及び液供給口を備えた内容量 300 mL のハステロイ C 製オートクレーブに、メタキシレン 20 g (0.19 mol) を仕込み、無水 HF 18.8 g (0.94 mol) を液供給口からゆっくりと圧送し、 $-10^{\circ}\text{C}$  に冷却した。次に、プロピレン 7.9 g (0.19 mol) をガス吹き込み口から徐々にオートクレーブに導入した。導入終了後、攪拌を開始し 30 分間継続した。一旦攪拌を停止し BF<sub>3</sub> 25.5 g (0.38 mol) をガス吹き込み口から徐々にオートクレーブに導入した。BF<sub>3</sub> 導入前の温度は  $-15^{\circ}\text{C}$  であった。導入終了後、攪拌を再開し 30 分間継続した後反応を終了した。反応終了後、氷水中に反応生成物を注ぎ込んだ。トルエン 80 g により抽出し有機層を分離後、更に水層をトルエン 50 g で抽出した。2 つの有機層を合わせ、炭酸水素ナトリウム水溶液及び純水で洗浄し、ガスクロマトグラフで分析した。3, 5-ジメチルクメンの収率は 64%、選択率は 92% であった。

#### 〔実施例 2〕

電磁攪拌装置、邪魔板、ガス吹き込み口及び液供給口を備えた内容量 6000 mL のハステロイ C 製オートクレーブを用いて実施例 1 と同様に反応を行った。反応にはメタキシレン 2003 g (18.9 mol)、無水 HF 943 g (47.1 mol)、プロピレン 715 g (17.0 mol) を用いた。反応終了後、ベンゼンが還流している蒸留塔（塔内圧 0.38 MPa、 $122^{\circ}\text{C}$ ）に反応液を毎時 300 m

L、ベンゼンを毎時 600 g で供給し、塔頂から BF<sub>3</sub>、凝縮器下部抜き出し口から HF、塔底から 3, 5-ジメチルクメンのベンゼン溶液を分離・回収した。塔底から得られた 3, 5-ジメチルクメンのベンゼン溶液をエバポレーターで濃縮した後、蒸留（塔内圧 0.0133 MPa、段数 12 段、還流比 10）した結果、目的とする 3, 5-ジメチルクメンを 1925 g 得た（留出温度 129℃）。純度は 99.2% であり単離収率は 76% であった。

#### 〔実施例 3〕

実施例 2 と同様に反応を行った後、ベンゼンが還流している蒸留塔（塔内圧 0.49 MPa、136℃）に反応液を毎時 300 mL、ベンゼンを毎時 600 g で供給し、塔頂から BF<sub>3</sub>、凝縮器下部抜き出し口から HF、塔底から 3, 5-ジメチルクメンのベンゼン溶液を分離・回収した。塔底から得られた 3, 5-ジメチルクメンのベンゼン溶液をエバポレーターで濃縮した後、実施例 2 と同様に蒸留した結果、目的とする 3, 5-ジメチルクメンを 1911 g 得た。純度は 99.0% であり単離収率は 76% であった。

#### 〔実施例 4〕

実施例 2 と同様に反応を行った後、ヘキサンが還流している蒸留塔（塔内圧 0.38 MPa、110℃）に反応液を毎時 140 mL、ヘキサンを毎時 430 g で供給し、塔頂から BF<sub>3</sub>、凝縮器下部抜き出し口から HF、塔底から 3, 5-ジメチルクメンのヘキサン溶液を分離・回収した。塔底から得られた 3, 5-ジメチルクメンのヘキサン溶液をエバポレーターで濃縮した後、実施例 2 と同様に蒸留した結果、目的とする 3, 5-ジメチルクメンを 1872 g 得た。純度は 98.7% であり単離収率は 74% であった。

## 〔実施例 5〕

実施例 1 において、プロピレンの導入量を 4.0 g (0.09 mol) とした以外は実施例 1 と同様に行った。得られた生成物をガスクロマトグラフで分析した結果、目的とする 3, 5-ジメチルクメンの収率は 74%、選択率は 91%であった。プロピレンの使用量をメタキシレン 1 モルに対して 0.5 モルとすることで、プロピレンの使用量をメタキシレン 1 モルに対して 1 モルとした場合の 64%よりも収率が向上することが分かる。

## 〔実施例 6〕

実施例 1 において、HF 量を 9.4 g (0.47 mol)、BF<sub>3</sub> 量を 12.8 g (0.19 mol) とした以外は実施例 1 と同様に行った。得られた生成物をガスクロマトグラフで分析した結果、目的とする 3, 5-ジメチルクメンの収率は 70%、選択率は 94%であった。HF 量および BF<sub>3</sub> 量をメタキシレン 1 モルに対して各々 2.5 モルと 1 モルとすることで、HF 量および BF<sub>3</sub> 量をメタキシレン 1 モルに対して 5 モルおよび 2 モルとした場合の 92%よりも選択率が向上することが分かる。

## 〔実施例 7〕

実施例 1 において、メタキシレンの代わりにプソイドキュメンを用いた以外は実施例 1 と同様に行った。得られた生成物をガスクロマトグラフで分析した結果、目的とする 2, 3, 5-トリメチルクメンの収率はプソイドキュメン基準で 74%、選択率はプソイドキュメン基準で 99%であった。

## 〔比較例 1〕

実施例 1 において、プロピレンの前に BF<sub>3</sub> を加えたこと以外は実

施例 1 と同様に行った。得られた生成物をガスクロマトグラフで分析した結果、目的とする 3, 5 - ジメチルクメンの収率は 9 %、選択率は 99 % であった。アルキル化反応において B F<sub>3</sub> を加えた場合は、選択率は高いものの収率が著しく低いことが分かる。

〔比較例 2 ～ 7〕

比較例 1 において、H F とプロピレンの量（メタキシレンに対するモル比）を変えて比較例 1 と同様に行った。得られた 3, 5 - ジメチルクメンの収率、選択率を第 1 表に示す。

アルキル化反応において B F<sub>3</sub> を添加すると、H F やプロピレンの量を変化させても、収率、選択率ともに十分な成績は得られないことが分かる。

第 1 表

	使用モル比		反応成績	
	H F / メタキシレン	プロピレン / メタキシレン	収率 (%)	選択率 (%)
比較例 2	5	0 . 6	4	5 8
比較例 3	6	4	4 5	6 8
比較例 4	1 0	4	4 6	7 6
比較例 5	5	1 1	0	0
比較例 6	5	4	1 9	4 7
比較例 7	2 0	4	4 8	5 0

〔比較例 8〕

実施例 1 において、B F<sub>3</sub> を加えないこと以外は実施例 1 と同様に行った。得られた生成物をガスクロマトグラフで分析した結果、目的とする 3, 5 - ジメチルクメンの収率は 7 %、選択率は 13 % であった。また 2, 4 - ジメチルクメンの収率が 27 % であった。B F<sub>3</sub> を加えないと異性化反応が進行しないことが分かる。

## 〔比較例 9〕

比較例 8 において HF 量を 60 g (3.0 mol)、プロピレン量を 32 g (0.75 mol) とした以外は比較例 8 と同様に行った。

得られた生成物をガスクロマトグラフで分析した結果、目的とする 3, 5-ジメチルクメンの収率は 0.2%、選択率は 0.2%であった。また 2, 4-ジメチルクメンの収率が 0.5%、ジイソプロピルメタキシレンの収率が 70%であった。BF<sub>3</sub>を加えずに HF 量とプロピレン量を増やすと、ジ置換体の収率が著しく増加し、目的生成物は殆ど得られないことが分かる。

## 〔比較例 10〕

比較例 1 において、HF、BF<sub>3</sub>、プロピレンを全て導入した後の反応時間を 6 時間とした以外は比較例 1 と同様に行った。得られた生成物をガスクロマトグラフで分析した結果、目的とする 3, 5-ジメチルクメンの収率は 1.1%、選択率は 27%であった。2, 4-ジメチルクメンの収率が 0%、ジイソプロピルメタキシレンの収率が 0.1%であった。反応時間を長くしてもアルキル化反応物が殆ど得られないことから、BF<sub>3</sub>が共存するとアルキル化反応が進行せず安定なメタキシレン/HF/BF<sub>3</sub>錯体が形成していることが分かる。

## 〔比較例 11〕

実施例 1 において HF を加えずに実施例 1 と同様の反応を行った。BF<sub>3</sub>量は 19.2 g (0.28 mol) とし、HF を加えない分反応時間を 30 分とした。得られた生成物をガスクロマトグラフで分析した結果、目的とする 3, 5-ジメチルクメンの収率は 0.9%、選択率は 2.4%であった。HF を加えないとアルキル化反応が進行しないことが分かる。

### 産業上の利用可能性

本発明の方法によれば、通常は芳香核への導入が難しい 3, 5 位に置換を有するアルキル芳香族化合物の製造に於いて、原料の芳香族化合物より温和かつ簡便な反応条件で目的とするアルキル芳香族化合物を高収率かつ高選択的に製造することができる。

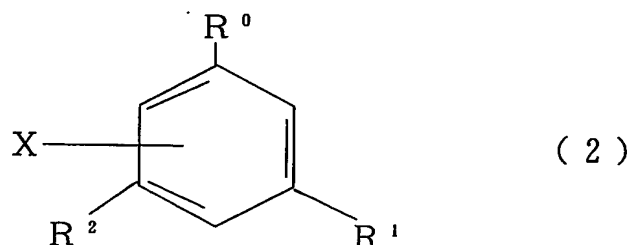
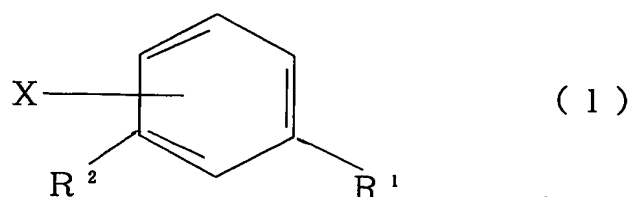
本発明の方法により製造されるアルキル芳香族化合物は、医農薬、電子材料用途等の機能化学品中間体として有用である。

また、本発明の方法では、使用した触媒を回収再使用することができるので経済的で環境に対する負荷も少なく、工業的に有利に目的とするアルキル芳香族化合物を製造することができる。



## 請求の範囲

1. 一般式(1)で表わされる芳香族化合物をブレンステッド酸の存在下、炭素数2～4のオレフィンを用いてアルキル化した後、これにルイス酸を加え、前記ブレンステッド酸とルイス酸との共存下で異性化反応を行うことを特徴とする一般式(2)で表わされるアルキル芳香族化合物の製造方法。



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ はそれぞれ独立に、アルキル基、ペルフルオロアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基または置換基を有することのあるアルキルオキシ基またはアリールオキシ基を表わし、Xは水素原子、アルキル基、アリール基、ペルフルオロアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基または置換基を有することのあるアルキルオキシ基又はアリールオキシ基を表わす。Xは、隣接する $R^1$ 、 $R^2$ の夫々と単独に又は両者と同時に結合することにより、置換基を有することのある環構造を形成していても良い。 $R^0$ は、エチル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、又はtert-ブチル基を表す。)

2. 一般式(1)で表わされる芳香族化合物を、ブレンステッド酸

の存在下でオレフィンと反応させる際に、該芳香族化合物に対するブレンステッド酸のモル比が1以上である請求項1に記載のアルキル芳香族化合物の製造方法。

3. 一般式(1)で表わされる芳香族化合物を、ブレンステッド酸の存在下でオレフィンと反応させる際の温度が $-30^{\circ}\text{C}$ 以上 $50^{\circ}\text{C}$ 未満である請求項1又は2に記載のアルキル芳香族化合物の製造方法。

4. 一般式(1)で表わされる芳香族化合物を、ブレンステッド酸の存在下でアルキル化したのち、ルイス酸とブレンステッド酸の共存下で異性化する際に、一般式(1)で表わされる芳香族化合物に対するルイス酸のモル比が0.5以上である請求項1～3のいずれかに記載のアルキル芳香族化合物の製造方法。

5. 一般式(1)で表わされる芳香族化合物を、ブレンステッド酸の存在下でアルキル化したのち、ルイス酸とブレンステッド酸の共存下で異性化する際の温度が $-30^{\circ}\text{C}$ 以上 $50^{\circ}\text{C}$ 未満である請求項1～4のいずれかに記載のアルキル芳香族化合物の製造方法。

6. ブレンステッド酸がHFであり、ルイス酸が $\text{BF}_3$ である請求項1～5のいずれかに記載のアルキル芳香族化合物の製造方法。

7. 炭素数2～4のオレフィンが、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンのいずれかより選ばれたものである請求項1～6のいずれかに記載のアルキル芳香族化合物の製造方法。

8. 一般式(1)および一般式(2)における $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ がメチル基で、Xが水素原子であり、一般式(2)における $\text{R}^0$ がイソプ

ロピル基である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のアルキル芳香族化合物の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/13842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C07C5/27, 2/70, 15/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C07C5/27, 2/70, 15/02-15/113

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-346939 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 02 December, 1992 (02.12.92), (Family: none)	1-8
A	JP 50-41821 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 16 April, 1975 (16.04.75), (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search  
09 December, 2003 (09.12.03)

Date of mailing of the international search report  
24 December, 2003 (24.12.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C5/27, 2/70, 15/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C5/27, 2/70, 15/02-15/113

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 4-346939 A (旭化成工業株式会社) 1992. 12. 02 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 50-41821 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1975. 04. 16 (ファミリーなし)	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 12. 03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JPO)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤森 知郎



4H

9357

電話番号 03-3581-1101 内線 3443